

Les premiers polymères étaient des biopolymères

Fiche QUESTIONS SUR... n° 06.06.Q04

avril 2023

Mots clés : amidon- cellulose - protéine - lipides - fibres - lignine

Les biopolymères sont dérivés de la biomasse (European standard EN 16575) à l'exclusion des produits issus du sous-sol ou fossilisés. Ils sont présents dans des structures naturelles (plantes, animaux) ou excrétés par des microorganismes, par fermentation (Tableau 1). La typologie est très riche (Figure 1). Leurs filières technologiques comprennent une première étape d'extraction-purification aboutissant à des biopolymères, une deuxième de mise en forme finale avec une formulation des additifs voire d'autres polymères, et une dernière de fin de vie, comprenant plusieurs voies très contrastées.

Le paysage des biopolymères

Le bois est historiquement le premier matériau pour les bois d'œuvre et d'ameublement, et la pâte à papier. Le bois, matériau cassant à l'état naturel, peut être estérifié ou étherifié par des motifs hydrocarbonés pour lui conférer des propriétés thermoplastiques, aux dépens de sa biodégradabilité. Deux technologies sont disponibles : l'acylation par des acides gras, et le greffage de monomères vinyliques à chaîne grasse.

La pâte à papier, composée de fibres de cellulose issues d'arbres, n'a pas de caractère thermoplastique, ce qui facilite le recyclage mécanique des papiers et cartons par simple broyage et lavage. En France, 66 % du volume de papier produit est issu de pâtes de papiers recyclés.

La cellulose de bois (composée de fibres courtes : 2 à 4 mm) peut être transformée en fibres artificielles (viscose). L'obtention de matériaux à une dimension (1D), les fils, repose ainsi sur plusieurs sources végétales, combinée par des technologies physico-chimiques lourdes.

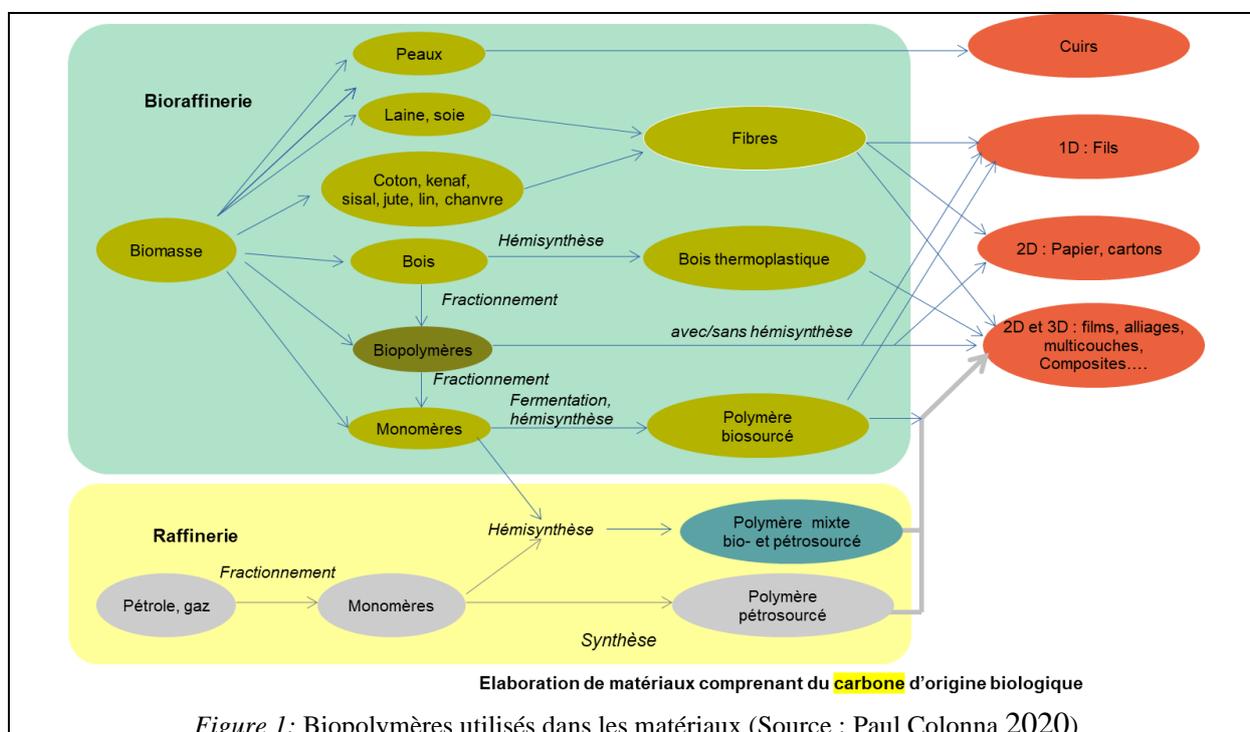


Figure 1: Biopolymères utilisés dans les matériaux (Source : Paul Colonna 2020)

L'autre matériau historique est le **cuir** : il est issu des peaux animales et rendu imputrescible par l'application de tanins. L'appellation "cuir végétal", interdite par la législation, renvoie à des produits dérivés de résidus végétaux fibreux (feuille de cactus, d'ananas) liés par une matrice thermoplastique, le plus souvent pétrosourcée.

Au-delà du papier, les biopolymères ont fait l'objet d'intenses développements technologiques, principalement **l'amidon, les protéines, les polyhydroxyalcanoates (PHA), la chitine**. Dans un paysage où les polymères pétrosourcés sont la référence, le recours à ces biopolymères a permis d'élargir le spectre des propriétés des matériaux formés : l'aptitude à la mise en forme, les propriétés de barrière aux gaz et aux liquides, la transparence. Les biomasses mobilisables sont de ce fait des oléagineux, des céréales et des plantes pérennes (arbre, canne à sucre) et, à un moindre degré, des sous-produits fermentescibles pour la production de polyhydroxyalcanoates (PHA).

Le caractère thermoplastique des biopolymères (amidon, celluloses modifiées chimiquement, protéines, lignines, PHA) n'a été compris et valorisé qu'à partir de 1990 (Paul Colonna, cf. *Figure 1*) pour donner des matériaux thermoplastiques (TPS amidon thermoplastique).

Les fibres de cellulose, issues d'autres végétaux (lin, chanvre, coton, jute, sisal, kénaf), et leurs dérivés les nanocelluloses peuvent aussi jouer le rôle de renfort dans les composites, dont la matrice peut être pétro- ou biosourcée. Cette synergie est facilitée par la compatibilité entre les biopolymères de matrice et les fibres, facilitant l'adhésion fibre-matrice. Ces fibres de cellulose sont aussi mises en œuvre avec des polymères pétrosourcés, rendant la frontière pétro- et biosourcée plus compliquée à l'échelle des matériaux.

Outre les publications, les activités de recherche et de développement dans le domaine des matériaux sont attestées par les brevets depuis 2000 : 625 pour les TPS, 4 894 pour la cellulose et ses dérivés, 2 237 pour les protéines, 36 pour les PHAs, 755 pour la lignine et ses dérivés, 65 pour le chitosane. Le terme générique "bioplastique" ne recueille que 296 brevets (*Office européen des brevets*)¹.

Des possibilités de substitution fonctionnelle avec les plastiques pétrosourcés ont été mises en évidence. Ainsi les PHAs peuvent se substituer aux polyéthylènes PE, polypropylène PP, polystyrène PS et éventuellement au poly(éthylène téréphtalate) PET et au poly(chlorure de vinyle) PVC. Le PLA peut remplacer le PS et le PET, ainsi que le PE, le PP et le PVC dans des segments particuliers. Le gluten a de meilleures propriétés de perméabilité aux gaz que l'EVOH. Les TPS ont trouvé une large gamme d'applications (films, clip, calage, hygiène) en remplacement du PS.

Inversement, le caoutchouc naturel est issu du latex de l'arbre à caoutchouc (*Hevea brasiliensis*), polyisoprène sécrété dans un tissu de défense de certaines plantes. Il est modifié par vulcanisation, ce qui lui enlève alors sa biodégradabilité. Il a longtemps été non substituable, jusqu'à 1929 avec l'apparition du copolymère styrène-butadiène, puis un polyuréthane en 2003. D'autres sources végétales ont été identifiées pour acquérir une autonomie sur les approvisionnements en caoutchouc : l'arbre à caoutchouc *Ficus elastica*, la guayule *Parthenium argentatum* et le pissenlit *Taraxacum*. L'*Emergency Rubber Program*, lancé aux États-Unis en 1942, a permis l'industrialisation du polystyrène-butadiène pétrosourcé.

Les biopolymères ont besoin d'additifs (charges, plastifiants...), comme les polymères pétrosourcés. La nature chimique des biopolymères permet un élargissement de la gamme des additifs potentiellement mobilisables, avec l'hypothèse que certains additifs auront de moindres propriétés d'écotoxicité, voire aucune. Les bioraffineries ont conduit à la mise à disposition de molécules originales biosourcées : le sorbitol et ses dérivés, des acides dérivés, les lignines techniques, des bisphénols avec les esters d'acide diphénolique (DPA), les macrobisphénols à partir d'acide férulique et de diols biosourcés ; ces dernières molécules sont mobilisables, tant pour leurs pouvoirs antiradicalaires que pour leur réactivité chimique permettant de réticuler des polymères conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel dans des adhésifs et résines thermodurcissables.

La **lignine** – de par ses unités aromatiques et sa forte disponibilité en lien avec la papeterie – pourrait être un oligomère intéressant pour la synthèse de nouveaux polymères. En particulier les polymères aromatiques à partir de BTX (benzène, xylène, toluène) pétrosourcés représentent environ 20 % des thermoplastiques. Mais la variabilité de la ressource biologique, la présence de soufre et la grande diversité d'architectures sont aujourd'hui les principaux obstacles pour l'utilisation large de la lignine dans la production de thermoplastiques (polyuréthanes, polystyrène, polycarbonate).

Les deux défis de l'écotoxicité (en particulier des additifs) et des pertes dans l'environnement

Ces deux défis sont rencontrés à nouveau avec ces biopolymères. Les polymères biosourcés présentent l'avantage de ne pas contenir de résidus de polymérisation, en particulier les catalyseurs.

¹ https://www.epo.org/index_fr.htm

[page 2](#) Fiche consultable sur le site internet www.academie-agriculture.fr onglet "**Publications**" puis "**Table des matières des documents de l'Encyclopédie**".

Le défi du couple prix-performances des biopolymères

Ce défi concerne d'une part l'optimisation du matériau en regard de son usage, d'autre part sa gestion par l'utilisateur direct (consommateur) et, au-delà, la chaîne des usages en cascade et de traitement final.

La chaîne de valeur des bioplastiques débute par la production de biomasse : cette dernière est cependant mise en difficulté par le prix du carbone fossile. Le coût des matières premières représente 80 % du coût total de production des matières plastiques de base, celui de l'énergie s'établissant à 15 % du coût final. La domination de la pétrochimie allemande pour les plastiques repose sur plusieurs facteurs clés de succès, en particulier l'intégration des industriels dans des plateformes de grande taille (*Verbunde*). La création de production de bioplastiques doit être envisagée autour des bioraffineries dans une logique d'écologie agro-industrielle.

En général, les biopolymères coûtent plus cher par unité de poids que leurs équivalents pétrosourcés à fonction similaire ; toutefois, les variations erratiques du prix du carbone fossile (gaz ou pétrole) sont un argument en faveur du carbone biosourcé, présentant de moindres amplitudes de variation. Pour réduire la part des ressources mises en œuvre (glucose, saccharose), des travaux sont développés sur la fermentation des déchets organiques essentiellement vers des PHA.

Au-delà des connaissances actuelles

Les biopolymères sont plutôt sélectionnés aujourd'hui vers des marchés à faible volume et forte marge qui sont à privilégier aux dépens des forts volumes, où les polymères pétrosourcés sont bien établis. D'autant que la réduction des impacts environnementaux n'ouvre pas d'avantages commerciaux.

Les recherches actuelles portent sur les propriétés mécaniques, la perméabilité aux gaz et liquides, la dégradabilité, la compatibilité avec d'autres polymères (produits multifilms, composites, alliages). Les développements actuels pour les biopolymères concernent plusieurs axes :

- l'amélioration des propriétés barrière (sorption, migration de composés de faible masse moléculaire : gaz, vapeur d'eau, lipides) de manière à favoriser les emballages monocomposants ;
- la réduction de la sensibilité à l'eau, vapeur ou liquide, principal facteur limitant la durée de vie des biopolymères, facteur nécessaire à la biodégradabilité ;
- le déplacement des températures de transition (composés à faible température de transition vitreuse) ;
- l'augmentation de la résistance mécanique, y compris par l'addition de fibres végétales ou de nanocellulose ;
- la réduction des coûts de production.

De nouvelles propriétés ont aussi été intégrées dans le cahier des charges des matériaux, comme la filtration des UV à considérer en lien avec les dérivés de la lignine.

Les biopolymères actuels font une large place aux polysaccharides et aux protéines de réserve. Les biotechnologies, et en particulier la biologie de synthèse, offrent des voies de recherche susceptibles de conduire à des ruptures technologiques par création de nouvelles molécules vers des champs originaux : la bioélectronique, la biooptique, les molécules à propriétés d'autoassemblage.

La première perspective porte sur le design de polymères à enchaînement raisonné, avec des alternances raisonnées de monomères, l'insertion de monomères ou de liaisons rompant l'uniformité, avec incidence directe sur les propriétés du produit fini, pouvant varier de manière drastique en fonction du type de monomère(s) utilisé(s). À côté de la quête de nouveaux biopolymères par exploration de la biodiversité, une clé de la recherche réside dans l'emploi de logiciels de simulation moléculaire issus des travaux sur les questions de mécanique et de dynamique moléculaire.

Les matériaux seraient construits à façon, dans le but d'obtenir la structure moléculaire la plus adaptée à une application donnée. Le défi scientifique réside alors dans la capacité à pouvoir directement relier les propriétés macroscopiques d'un matériau à la structure des molécules le constituant. Les protéines sont facilement exprimables avec des structures primaires raisonnées et peuvent être adaptées. Les polysaccharides sont issus de chaînes métaboliques complexes, rendant l'expression de polysaccharides *de novo* plus compliquée. Le choix de l'organisme d'expression est plutôt en faveur des usines cellulaires microbiennes, au détriment des plantes quand les volumes de vente sont réduits dans les marchés émergents.

La seconde perspective repose sur l'extension du concept de fibres naturelles. La connaissance de la formation des fibrilles de cellulose progresse et permet aujourd'hui de dépasser l'aspect purement moléculaire (glucosyl transférase) pour aborder la formation de la microfibrille. Le fil de soie reste une

activité encore de "cueillette" ; rappelons que la fibre de soie est une fibre naturelle élaborée par les araignées (soie d'araignée) et les chenilles de certains papillons (*Yponomeutes*, bombyx). Elle est composée de chaînes de fibroïne formée principalement (70-80 %) de feuilletés bêta, avec principalement l'alanine, la glycine et la sérine. La particularité visuelle provient de l'existence de surfaces plates de fibres, qui reflètent la lumière sous différents angles. Cet arrangement particulier est issu d'un mécanisme biomicrofluidique, où deux glandes des vers à soie produisent des filaments primaires, collés ensemble ultérieurement par une protéine, la séricine. Ce sujet mérite d'être revisité en combinant les avancées en microfluidique, pour coupler les phases de production des fibres élémentaires et la consolidation en superstructures.

Paul COLONNA membre de l'Académie d'Agriculture de France

Ce qu'il faut retenir :

Les principaux biopolymères sont les fibres, les polyhydroxyalcanoates, les dérivés de l'amidon, de la cellulose, des lignines, le polyisoprène et des protéines.

Des possibilités de substitution de polymères pétrosourcés par des biopolymères ont été identifiées.

Des nouvelles perspectives de recherche sont ouvertes par la biologie de synthèse.

Tableau 1 : Biopolymères utilisés dans l'élaboration de matériaux.

Structure initiale	Structure finale	Biodégradabilité	Comportement
Amidon	TPS, mélange avec PCL, PLA, PVOH, polyester	oui	thermoplastique
Bois, coton, chanvre, lin	Fibres	oui	non fusible
Bois, coton, chanvre, lin	Composite avec une matrice pétrosourcée	non	non fusible
Bois, coton, chanvre, lin	Composite avec une matrice de biopolymères	oui	thermoplastique
Cellulose	Acétate de cellulose	oui aux faibles degrés de substitution	thermoplastique
Cellulose	Nitrate de cellulose (celluloid)	oui	thermoplastique
Cellulose	Fil : viscose, lyocell Film : cellophane	oui	non fusible
Chitosane	Films et composites	oui	non fusible
Cis-1, 4-Polyisoprène (latex d'hévéa)	Polyisoprène vulcanisé	non	élastomère
Caséine + formol	Galalith	non	thermodurcissable
Protéines : caséine, pois, colza, soja	Sans réticulation	oui	thermoplastique
Protéines : caséine, pois, colza, soja	Avec réticulation	non	thermodurcissable
Latex d'hévéa <i>Hevea brasiliensis</i>	Caoutchouc réticulé	non	élastomère

Pour en savoir plus :

- C. ANDREEBEN, A. STEINBÜCHE : *Recent developments in non-biodegradable biopolymers: Precursors, production processes, and future perspectives*, Applied Microbiology and Biotechnology. 103:143–157, 2019, <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9483-6>
- Paul COLONNA : *La Chimie Verte*. Coordonnateur Ed. Tec&Doc., 530 p., 2006
- A. LE FEUVRE et N.S. SCRUTTON : *A living foundry for synthetic biological materials : a synthetic biology roadmap to new advanced materials*, Synthetic and systems Biotechnology, 2: 105-112, 2018
- N. GONTARD : *NoAW project Innovative approaches to turn agricultural waste into ecological and economic assets*, 2021, <https://noaw2020.eu/>
- ZG. QUIAN, FF PAN et X.X. XIA : *Synthetic biology for protein-based materials*, Current Opinion in biotechnology. 65: 197-204. 10.1016/j.copbio.2020.04.004, 2020